

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC996 U.S. PRO  
09/827927  
04/09/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 6月 9日

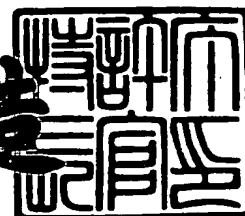
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-173570

出 願 人  
Applicant(s): ジェイエスアール株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3021157

【書類名】 特許願

【整理番号】 J010-08847

【提出日】 平成12年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 原 武 生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岩 永 伸一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 佐 藤 穂 積

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合シートの製造方法および複合シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性を有する繊維状フィラー（A）と熱および／または光で硬化するバインダー（B）とからなるシート状組成物を、表面に突起状の磁極面を有する一对の磁極板間に挟持させ、該シート状組成物のシートの厚み方向と平行な磁場を印加させ、前記磁性を有する繊維状フィラー（A）をシートの厚み方向に配向させながら、該磁性を有する繊維状フィラー（A）を磁極板の突起状面付近に集束化させるとともに、前記バインダー（B）を熱および／または光で硬化させることを特徴とする複合シートの製造方法。

【請求項 2】 前記磁性を有する繊維状フィラー（A）が、表面に貴金属が付着された導電性フィラーであること特徴とする請求項 1 に記載の異方導電性複合シートの製造方法。

【請求項 3】 前記磁性を有する繊維状フィラー（A）の繊維方向の熱伝導率が、 $100\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  以上であること特徴とする請求項 1 に記載の熱伝導性複合シートの製造方法。

【請求項 4】 前記磁性を有する繊維状フィラー（A）が、磁性を有する金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合シートの製造方法。

【請求項 5】 前記繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維が、炭素繊維であることを特徴とする請求項 4 に記載の複合シートの製造方法。

【請求項 6】 前記磁性を有する繊維状フィラー（A）が、表面に磁性体を付着した繊維からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の複合シートの製造方法。

【請求項 7】 前記表面に突起状の磁極面を有する磁極板の突起が、互いに平行に配列された複数の帯状突起または所定の間隔を有して配列された島状突起であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の複合シートの製造方法。

【請求項 8】 前記表面に突起状の磁極面を有する磁極板が、該磁極板の凹

部が非磁性材料で充填された表面が平面状の磁極板であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 に記載の複合シートの製造方法。

【請求項 9】 前記表面に突起状の磁極面を有する磁極板が、前記磁性板の凹部に非磁性材料が充填されている表面が平面状の磁極板であって、該磁極板の表面に、さらに非磁性材料からなる所定形状の突起が固着または密着された磁極板であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の複合シートの製造方法。

【請求項 1 0】 バインダーと磁性を有する繊維状フィラー(A)とを含有する複合シートであって、該バインダー中に前記磁性を有する繊維状フィラー(A)が前記複合シートの厚み方向に配向し、かつ該複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)が、複数の集束部を形成していることを特徴とする複合シート。

【請求項 1 1】 前記複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)の集束部が、シート面方向に帯状に形成されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載の複合シート。

【請求項 1 2】 前記複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)の集束部が、シート面方向に島状に形成されていることを特徴とする請求項 1 0 に記載の複合シート。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の技術分野】

本発明は、複合シートの製造法および複合シートに関する。

##### 【0 0 0 2】

#### 【発明の技術的背景】

近年、電気機器あるいは電子機器の高性能化、小型化、あるいは高密度配線化に伴い、半導体素子の電極数が増加し、電気回路部品、電気回路基板等の検査、計測あるいは相互間の電氣的接続は微細な電極間ピッチを介して行われるようになってきている。そして、このような半導体素子の電極ピッチもますます微細化する傾向にあり、半導体素子の基板への実装ならびにその検査において、微細化した

電極ピッチを、短絡なく、低抵抗で、確実に接続することが大きな課題となってきた。

#### 【0003】

これに対応して、ハンダ付けあるいは機械的嵌合などの手段を用いずにコンパクトな電氣的接続を達成し、機械的な衝撃や歪みを吸収してソフトな接続を可能とするような異方導電性シートの開発が試みられていた。たとえば、特公昭56-48951号公報、特開昭51-93393号公報、特開昭53-147772号公報、特開昭54-146873号公報には、シートの厚さ方向にのみ導電性を示すもの、あるいは加圧された際に厚さ方向にのみ導電性を示す多数の加圧導電性導電部を有するような種々の構造の異方導電性シートが記載されており、このような異方導電は、回路基板等の電気検査等の際に電極を傷つけることなく、確実な電氣的接続を達成できる点で有効であり、また、このうち、樹脂中に導電性粒子を有し、該導電性粒子がシートの厚み方向に配向して導電部を形成しているような異方導電性シートは、特に、微細化した電極ピッチの接続に有効であった。

#### 【0004】

しかしながら、電子回路基板等の電極寸法や電極間寸法のさらなる微細化、高密度化の進展に対応して、異方導電性シートの導電部においても、一層の微細化が求められるようになってきていた。

たとえば、半導体素子等の導電部のピッチ間隔は、これまで500 $\mu$ m程度であったものが、100 $\mu$ mあるいはそれ以下のピッチ間隔の電子回路基板等も現れるなど、半導体素子等の導電部の電極ピッチが一層微細化してきており、磁性体粒子のシートの厚み方向への配向等によって形成される異方導電性シートの導電部と、半導体素子等の導電部との電氣的接続を正確かつ確実に確保するためには、異方導電性シート中の導電部の間隔を、たとえば数十 $\mu$ m程度の間隔にするなど異方導電性シートの導電部を一層高密度化することが必要となってきた。

#### 【0005】

このため、樹脂中に導電性粒子を有し、該導電性粒子がシートの厚み方向に配向して導電部を形成しているような異方導電性シートにおいては、異方導電性シ

ートに含まれる導電性粒子自体を微細化して、該導電性微粒子を厚み方向に配向させた異方導電性シートの開発が試みられていた。しかしながら、このような微細な導電性粒子を用いて異方導電性シートの導電部のピッチ間隔の微細化を行っても、導電性粒子の微細化にともない異方導電性シートの厚み方向に配向した導電性粒子同士の間接触抵抗が増大し、導電性の低下をもたらすという問題点があった。また、異方導電性シートの導電部を高密度化する場合には、異方導電性シートの成形時における導電性粒子の配向性が重要な要素となるが、配向精度の問題から、厚み方向に配向した導電性粒子の列からなる導電部の接触頻度が高まり、シートの厚みと垂直方向の絶縁性が低下することがあるなどの問題点もあった。さらに、このような微細な導電性粒子間の接触抵抗の低減あるいは、導電部同士の接触を低減させるため、異方導電性シートの薄層化が試みられたが、薄層化すると導電性シート厚のばらつき、シートの歪み等が生じるとともに、異方導電性シートの耐久性が低下するという問題点があった。

## 【 0 0 0 6 】

そこで、本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究し、硬化または半硬化状態にあるバインダー中に、磁性体および貴金属が表面に付着された繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、かつ該繊維状フィラーの集束部がシートの所定位置に偏在した異方導電性シートによれば、繊維状フィラーからなる導電部を所望の位置に精度良く対応させながら、異方導電性シート中の導電部のピッチ間隔を微細化することが可能であることを見出した。また、繊維状フィラーにより形成された導電部によれば、導電性粒子を導電部に用いた場合に比べ、導電性粒子間の接触抵抗を著しく低減できるので、低抵抗を維持したまま、異方導電性シートの高膜厚化が可能であるとともに、シートの厚み方向の導電性に優れたシートが得られることを見出した。さらに、この異方導電性シートは、耐熱性、耐久性および機械的強度に優れ、しかも半導体素子との密着性にも優れていることを見出すとともに、磁性を有する繊維状のフィラーとして繊維方向に高い熱伝導性を示すフィラーを用いれば、同時に良好な熱伝導性を示すことも見出し、本願発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、磁性を有する繊維状フィラーが、シートの厚み方向に配向しつつ、シート面方向の所定の位置に集束部を形成した複合シートを提供することを目的としている。また、繊維状フィラーからなる導電部の高密度化が可能で、かつ導電部が低抵抗であって厚み方向の異方導電性が高く、耐熱性、耐久性、機械的強度および半導体素子との密着性に優れた異方導電性シートの製造方法およびその製造法により得られた異方導電性シートを提供することを目的としている。また、本発明は、同様な製造方法により得られた熱伝導性シートを提供することを目的としている。

## 【0008】

## 【発明の概要】

本発明に係る複合シートの製造方法は、磁性を有する繊維状フィラー（A）と熱および／または光で硬化するバインダー（B）とからなるシート状組成物を、表面に突起状の磁極面を有する一对の磁極板間に挟持させ、該シート状組成物のシートの厚み方向と平行な磁場を印加させ、前記磁性を有する繊維状フィラー（A）をシートの厚み方向に配向させながら、該磁性を有する繊維状フィラー（A）を磁極板の突起状面付近に集束化させるとともに、前記バインダー（B）を熱および／または光で硬化させることを特徴としている。

## 【0009】

複合シートが異方導電性複合シートの場合、前記磁性を有する繊維状フィラー（A）は、表面に貴金属が付着された導電性フィラーで有ることが好ましい。複合シートが熱伝導性複合シートの場合、前記磁性を有する繊維状フィラー（A）の繊維方向の熱伝導率は、 $100\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることが好ましい。

前記磁性を有する繊維状フィラー（A）は、磁性を有する金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維であることが好ましい。前記繊維軸方向と繊維円周方向とが異なる磁化率である繊維は、炭素繊維であることが好ましい。前記磁性を有する繊維状フィラー（A）は、表面に磁性体を付着した繊維からなることが好ましい。



## 【 0 0 1 0 】

前記表面に突起状の磁極面を有する磁極板の突起は、互いに平行に配列された複数の帯状突起または所定の間隔を有して配列された島状突起であることが好ましい。また、前記表面に突起状の磁極面を有する磁極板は、該磁極板の凹部が非磁性材料で充填された表面が平面状の磁極板であってもよい。さらに、前記表面に突起状の磁極面を有する磁極板は、前記磁性板の凹部に非磁性材料が充填されている表面が平面状の磁極板であって、該磁極板の表面に、さらに非磁性材料からなる所定形状の突起が固着または密着された磁極板であってもよい。

## 【 0 0 1 1 】

本発明に係る複合シートは、バインダーと磁性を有する繊維状フィラー(A)とを含有する複合シートであって、該バインダー中に前記磁性を有する繊維状フィラー(A)が前記複合シートの厚み方向に配向し、かつ該複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)が、複数の集束部を形成していることを特徴としている。また、本発明に係る複合シートは、前記複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)の集束部が、シート面方向に帯状に形成されていることが好ましく、前記複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)の集束部は、シート面方向に島状に形成されていてもよい。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明の具体的説明】

## &lt;複合シート&gt;

本発明に係る複合シートは、バインダーと磁性を有する繊維状フィラー(A)とを含有する複合シートであって、該バインダー中に前記磁性を有する繊維状フィラー(A)が前記複合シートの厚み方向に配向し、かつ該複合シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラー(A)が、複数の集束部を形成しているシートで、たとえば、異方導電性あるいは異方熱伝導性を有するようなシートである。

## 【 0 0 1 3 】

本発明に係る複合シートは、磁性を有する繊維状フィラー(A)と熱および／ま

たは光で硬化するバインダー(B)とからなるシート状組成物を、磁場が局在化するよう表面に突起状の磁極面を有する一対の磁極板間に挟持させ、該シート用組成物の厚み方向に平行な磁場を印加させ、それによってシート内の磁性を有する繊維状フィラーをシートの厚み方向に配向させるとともに、該繊維状フィラーを該磁極板の突起状面付近に集束化させるとともに、バインダーを熱および／または光で硬化または半硬化させることにより得られる。前記磁性を有する繊維状フィラーが高い導電性を有するものの場合には、異方導電性複合シートの有効な製造方法を提供するものとなり、繊維方向に高い熱伝導性を有するものの場合には、熱伝導性複合シートの有効な製造方法を提供するものとなる。

## 【 0 0 1 4 】

以下に詳細に説明する。

なお、本明細書においては、「配向」とは繊維状のフィラーがほぼ一定の方向を向いている場合を意味する。

## &lt;シート用組成物&gt;

磁性を有する繊維状フィラー(A)

本発明に係る「磁性を有する繊維状フィラー(A)」としては、本発明に係るシート用組成物に磁場を印加した際に、該繊維が、屈折、破断なく磁場方向にほぼ平行に配向しうる程度の強度を一定の直径のもとに有し、また、本発明に係るシートを形成あるいは使用する際に必要に応じ加えられる熱に対する耐性を有する(たとえば、融点が100℃以上)、一定の好ましいアスペクトクト比を有する繊維状のフィラーである。

## 【 0 0 1 5 】

このような磁性を有する繊維状フィラー(A)としては、金属繊維、または繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維が挙げられる。

このような金属繊維としては、繊維状に加工されることにより、形状に由来した磁気異方性を示すFe,Co,Ni,などの金属、その合金またはそれらの酸化物などのような磁性を有する繊維が挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維としては、たとえば、炭

素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維など芳香環が繊維方向に平行に並んだ構造を取りやすく、本質的に磁気異方性を示す繊維が挙げられる。

このような繊維のうち、炭素繊維としては、たとえば、原料の種類によって、セルロース系、PAN系、ピッチ系などの炭素繊維のうちから選択することができ、良好な熱伝導性を付加する観点からは、ピッチ系の炭素繊維を用いることが好ましい。ピッチ系の炭素繊維のうち、高い熱伝導性を示すものであれば異方性炭素繊維または等方性炭素繊維のいずれも使用することができる。アラミド繊維としては、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミドなどが挙げられ、このうち、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド繊維が好ましい。ポリパラベンズアゾール類の繊維としては、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾールなどが挙げられ、このうち、ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾールが好ましい。

#### 【0017】

さらに、前記炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維などの繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維あるいは、これ以外の繊維に、Fe、Co、Niなどの強磁性体を付着させた繊維も本発明に係る繊維状ファイラー(A)として用いることができる。

このような炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維以外の繊維としては、公知の再生繊維、合成繊維が挙げられ、たとえば、レーヨンなどからなる再生繊維、ナイロン6、ナイロン66などの脂肪族ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)などの合成繊維、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリオキシメチレン(POM)などのいわゆる耐熱性の高い高分子からなる繊維、全芳香族ポリエステル、ポリイミドなどのいわゆる高弾性率、高強度な高分子からなる繊維、ガラス繊維などが挙げられる。

#### 【0018】

このうち、耐熱性、強度などの観点からは、たとえば、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ガラス繊維が好ましく、さらに、ポリイミド、全芳香族ポリエステルなどを特に好ましく用いることができる。

このような、炭素繊維、アラミド繊維などの繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を有する繊維あるいは、これ以外の繊維に付着させる強磁性体としては、後述する方法により、磁場を印加した場合に磁場方向に配向しうる程度の磁性を示せば、繊維表面全体に層状に付着していても、層を形成せずに繊維表面の一部に付着していてもよい。

#### 【 0 0 1 9 】

このような強磁性体としては、たとえば、鉄、コバルト、ニッケルなどの金属もしくは該金属からなる合金が挙げられ、さらに、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属を含有する金属間化合物あるいは該金属の金属酸化物などの金属化合物が挙げられる。

これらの強磁性体の繊維状フィラーへの付着率（付着面積率）は、特に限定されず、前述したとおり、後述する方法により、磁場を印加した場合に磁場方向に配向しうる程度の磁性を示せば特に限定されないが、たとえば、繊維状フィラー表面における磁性体の付着率（付着面積比）は 3 0 % 以上であるものが好ましく、さらに好ましくは 5 0 % 以上、特に好ましくは 8 0 % 以上であることが望ましい。また、強磁性体を繊維状フィラー表面上に付着させる際の膜厚は、たとえば、0. 0 1 ~ 1 0  $\mu$  m、好ましくは 0. 1 ~ 5  $\mu$  m、特に好ましくは 0. 2 ~ 1  $\mu$  m であることが望ましい。

#### 【 0 0 2 0 】

繊維表面への磁性体の付着方法については、たとえば化学メッキなどの無電解メッキなどにより行うことができる。

本発明に係る磁性を有する繊維状フィラー(A)の形状は、円筒形状のものが好ましく用いられる。

このような本発明に係る繊維の直径は、好ましくは 5 ~ 5 0 0  $\mu$  m、さらに好ましくは 1 0 ~ 2 0 0  $\mu$  m である。

#### 【 0 0 2 1 】

このような「磁性を有する繊維状フィラー(A)」が、シート用組成物の全体積中に含有される量は、シート用組成物の全体積中に合計で1～20容量%の量であることが好ましく、さらに好ましくは2～15容量%、特に好ましくは2～10容量%の量であることが望ましい。

この割合が2容量%未満であると、シート用組成物を硬化したシートの厚み方向の熱伝導性あるいは導電性を充分には高めることができないことがあり、一方、この割合が20容量%を超えると、未硬化のバインダー中で磁場に応答してフィラーが移動するために十分なスペースがないため、配向が不十分になりやすい。

#### 【0022】

本発明においては、磁性を有する繊維状フィラー(A)を必要な部分に集中的に分布させることが可能であり全面に分布させた場合と比較して、前記磁性を有する繊維状フィラー(A)の含有量が少量であっても、十分な異方導電性、熱伝導性を与えるシートを得ることができる。

(導電性複合シート、熱伝導性複合シート)

本発明に係る磁性を有する繊維状フィラー(A)が、繊維方向に高い導電性を有する場合には、異方導電性の複合シートとすることができ、前記磁性を有する繊維状フィラー(A)が、繊維方向に高い熱伝導性を有する場合には、得られる複合シートは熱伝導性の複合シートとすることができる。

#### 【0023】

熱伝導性複合シートを得る場合、上述した磁性を有する繊維状フィラー(A)の繊維方向の熱伝導率( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )は、100以上、好ましくは500以上、特に好ましくは1200以上であることが望ましい。前記繊維状フィラーのうち熱伝導性複合シート用の繊維状フィラーとしては、炭素繊維、アラミド繊維、ポリパラベンズアゾール類の繊維およびこれらに磁性体を付着させたものが好ましい。また、Fe、Co、Niからなる金属繊維も好ましく用いることができる。

#### 【0024】

導電性複合シートを得る場合、前記磁性を有する繊維状フィラー(A)としては、前記に例示した、金属繊維または繊維軸方向と繊維円周方向に異なる磁化率を

有する繊維に導電性を付与する金属を付着させればよい。このような材料としては、空气中で酸化され難く、高い導電性を有する貴金属が好ましく、このような貴金属としては、たとえば、金、銀、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられ、好ましくは、金、銀である。このような貴金属は、異方導電性複合シートが導電性を有するよう繊維表面に付着していれば、繊維表面全体に膜状に付着していても、表面全体でなくてもよい。繊維表面への貴金属の付着方法については、たとえば化学メッキなどの無電解メッキなどにより行うことができる。また、このような貴金属は、酸化防止効果を有することから、貴金属を最も外側に付着させることが好ましい。このような前記磁性体および貴金属が表面に付着した繊維としては、たとえば、炭素繊維表面に磁性体としてニッケルを付着し、その表面に金あるいは銀などの貴金属を付着させた繊維が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

貴金属の繊維状フィラーへの付着率（付着面積比）は、好ましくは 3 0 % 以上、さらに好ましくは 5 0 % 以上、特に好ましくは 8 0 % 以上であることが望ましい。また、貴金属を繊維状フィラー表面上に付着させる際の膜厚としては、たとえば、0. 0 1 ~ 2  $\mu$  m、好ましくは 0. 0 2 ~ 1  $\mu$  m、特に好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 5  $\mu$  m であることが望ましい。

## 【 0 0 2 6 】

このような本発明に係る磁性を有する繊維状フィラー(A)として、表面がシランカップリング剤などのカップリング剤でさらに処理されたものも適宜用いることができる。磁性を有する繊維状フィラーの表面がカップリング剤でさらに処理されていると、繊維状フィラーと前記バインダーとの接着性が高くなり、その結果、得られる熱伝導性複合シートあるいは導電性複合シートは、耐久性が高いものとなる。

## 【 0 0 2 7 】

バインダー(B)

本発明の複合シートを形成するシート用組成物には、バインダーとしては、ゴム状重合体あるいは樹脂状重合体のいずれでも使用可能で、硬化または半硬化前

の状態で液状であるバインダーを好ましく用いることができる。また、バインダーには、光硬化性成分および／または熱硬化性成分を添加することもでき、さらに、バインダー成分であるゴム状重合体あるいは樹脂状重合体が光硬化性成分および／または熱硬化性成分を兼ねることもできる。

## 【 0 0 2 8 】

以下に、本発明に用いられるゴム状重合体、樹脂状重合体、光硬化性成分および熱硬化性成分について説明する。

## (ゴム状重合体)

本発明で用いられるゴム状重合体としては、具体的には、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソプレン、SBR、NBRなどの共役ジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物、スチレンブタジエンブロック共重合体、スチレンイソプレンブロック共重合体などのブロック共重合体およびこれらの水素添加物、クロロブレン、ウレタンゴム、ポリエステル系ゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコーンゴム、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体などが挙げられる。これらのうち、成形加工性、耐候性、耐熱性などの点から、特にシリコーンゴムが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

ここでシリコーンゴムについてさらに詳細に説明する。シリコーンゴムとしては、液状シリコーンゴムを用いることが好ましい。液状シリコーンゴムは、縮合型、付加型などのいずれであってもよい。具体的にはジメチルシリコーン生ゴム、メチルフェニルビニルシリコーン生ゴムあるいはそれらがビニル基、ヒドロキシ基、ヒドロシリル基、フェニル基、フルオロ基などの官能基を含有したものを挙げることができる。

## (樹脂状重合体)

本発明に係る樹脂状重合体としては、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが使用可能である。このうち、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが好ま

しく、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはポリグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートと他の共重合モノマーとの共重合体などが挙げられる。

（光硬化性成分）

本発明に係るバインダーに含まれる光硬化性成分としては、紫外線、電子線等により硬化する光ラジカル重合性、光カチオン重合性、配位光重合性、光重付加反応性であるモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーが挙げられる。このような光硬化性のモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーとしては、（メタ）アクリル系化合物、ビニルエーテルマレイン酸共重合体等の光ラジカル重合性、チオールエン系化合物等の光重付加反応性のものが好ましく、このうち、（メタ）アクリル系化合物が特に好ましい。本発明に係る光硬化性成分としては、このうち光硬化に要する時間が短時間である（メタ）アクリル系化合物のモノマーが好ましく用いられる。

【0031】

このような（メタ）アクリル系化合物の光重合性のモノマー、オリゴマー、プレポリマーあるいはポリマーを誘導しうるモノマーとしては、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物および（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

前記（メタ）アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミドなどが挙げられ、これらは単独であるいは混合して用いられる。

【0032】

前記（メタ）アクリル酸エステル類としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）



アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどの単官能（メタ）アクリレートが挙げられ、これらは単独であるいは混合して用いられる。

【0033】

また、前記（メタ）アクリル酸エステルとして、多官能（メタ）アクリレートを用いることもでき、多官能性（メタ）アクリレートとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシ-アクリル酸付加物などの2官能（メタ）アクリレート、

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレートなどの3官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0034】

これらの中、特に好ましいのは、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリレートである。

これらは単独であるいは混合して用いられる。

（熱硬化性成分）

本発明に係るバインダーとして好ましく用いることのできる前記熱硬化性成分としては、熱により硬化する官能基を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーが挙げられる。

## 【0035】

このような官能基として、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、ビニル基、ヒドロシリル基などが挙げられ、反応性の点からエポキシ基、ビニル基、ヒドロシリル基が好ましい。

このような官能基を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーあるいはポリマーとしては、たとえば、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物、シリコン系化合物などが挙げられる。このうち、熱硬化時間の短縮の観点からエポキシ系化合物およびシリコン系化合物を用いることが好ましく、さらにエポキシ系化合物またはシリコン系化合物は、エポキシ基、ビニル基またはヒドロシリル基を分子中に2個以上有していることが望ましい。

## 【0036】

このようなエポキシ系化合物の分子量は特に限定されないが、通常、70～20,000であり、好ましくは300～5000であることが望ましく、具体的には、前記エポキシ系化合物のオリゴマー、プレポリマーまたはポリマーなど一定の分子量以上を有する各種エポキシ樹脂が好ましく用いられる。このようなエポキシ系化合物としては、具体的には、たとえば、前記したフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはポリグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートと他の共重合モノマーとの共重合体などが挙げられる。

## 【0037】

なお、これらのフェノールノボラック型エポキシ樹脂等を熱硬化性成分として用いるときは、同時に樹脂状重合体成分を兼ねることもできる。

シリコン系化合物としては、前記ビニル基を含有したシリコンゴムを挙げることができ、硬化剤として用いるヒドロシリル基含有化合物との反応性から、ビニル基含有シリコン型を好ましいシリコン系化合物として挙げることができる。これらのシリコン系化合物を熱硬化性成分として用いるときには、同時にゴム状重合体成分を兼ねることもできる。

## 【0038】

なお、ゴム状重合体成分も兼ねることのできるシリコン系化合物の市販品としては、硬化剤であるヒドロシリル化合物を含有した、室温硬化型の二液タイプの付加型熱硬化性液状シリコンゴムを挙げることができる。

これらの樹脂は単独で、あるいは混合して用いられる。

(光硬化性成分および熱硬化性成分の併用)

本発明に係るバインダーとして、前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とは、併用して用いることもできる。このような併用系においては、前記熱硬化性成分は、光硬化条件下においては硬化しないことが好ましい。このように、本発明に係るバインダーとして前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とを併用する場合、その混合割合(光硬化性成分/熱硬化性成分)は、好ましくは80/20~20/80重量%、さらに好ましくは70/30~30/70重量%、特に好ましくは40/60~40/60重量%であることが望ましい。前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とがこのような範囲にあると、半硬化状態の複合シート中での繊維状フィラーの該シートの厚み方向への配向が充分になされとともに、該シートを硬化させると優れた接着性を有する複合シートを得ることができる。

## 【0039】

本発明に係るこのような光硬化性成分と熱硬化性成分としては、前記(メタ)アクリル系化合物とエポキシ系化合物との組み合わせが、半硬化状態の熱伝導性複合シートの成形時間の短縮、優れた接着性の観点などから好ましい。

このような光硬化性成分と熱硬化性成分の混合方法は特に制限されないが、たとえば、光硬化性成分として前記アクリル系化合物モノマーを用い、熱硬化性成分として前記エポキシ系樹脂を用いる場合、アクリル系化合物モノマーに、エポキシ樹脂を溶解して混合することができる。

## 【0040】

なお、本発明に係るバインダーの成分として、光硬化性の官能基と、光硬化条件下で硬化しない熱硬化性の官能基とを1分子中に含む化合物を用いて、両成分を兼ねることもできる。このような光硬化性の官能基を含有する化合物として前記(メタ)アクリル化合物、熱硬化性の官能基として前記エポキシ基等が挙げら

れ、両成分を兼ねることのできる具体的な化合物としては、グリシジル（メタ）アクリルアミドなどのエポキシ（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのエポキシ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

#### 【0041】

また、不飽和二重結合を有する反応性モノマーもバインダー成分として含有することができ、このような反応性モノマーとしては、たとえば、ヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物が挙げられる。

#### （光開始剤）

本発明に係る複合シート用組成物には、前記光硬化成分の硬化の際に用いる放射線の種類に応じ、たとえば紫外線硬化による場合には光開始剤などを混合することができる。

#### 【0042】

このような光開始剤は、本発明に係る光硬化条件下で、前記シート用組成物に含まれる光硬化性成分を硬化させるものであればよく、また、光硬化性成分と熱硬化性成分とを併用する場合は、光硬化性成分を硬化させ、かつ熱硬化性成分が硬化しなければよく、公知の光開始剤を用いることができる。

このような光開始剤としては、たとえばベンジル、ジアセチル等の $\alpha$ -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モ

ルフォリノー１－プロパノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、１，４－ナフトキノン等のキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン等のハロゲン化合物；ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド等の過酸化物；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられる。また、市販品としては、イルガキュア１８４、６５１，５００，９０７、ＣＧ１３６９、ＣＧ２４－６１、ダロキュア１１１６，１１７３（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、ルシリンＬＲ８７２８，ＴＰＯ（ＢＡＳＦ社製）、ユベクリルＰ３６（ＵＣＢ社製）等を挙げることができる。

#### 【００４３】

このうち、バインダーとして光硬化性成分と熱硬化性成分とを併用する場合に、シート用組成物に含まれる光硬化性成分が（メタ）アクリル系化合物で、熱硬化性成分がエポキシ系化合物である場合は、硬化速度の速いイルガキュア６５１、ルシリンＴＰＯなどの光開始剤を好ましく用いることができる。

このような光開始剤の使用量は、実際の硬化速度、可使時間とのバランスなどを考慮して適量使用することが好ましいが、具体的には、光硬化性成分１００重量部に対して、１～５０重量部の割合でバインダーに含まれることが好ましく、５～３０重量部の割合で含まれることが特に好ましい。１重量部未満であると、酸素による感度の低下を受け易く、５０重量部を超えると相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下したりする。

#### 【００４４】

また、このような光開始剤と併用して、光開始助剤を用いることもできる。光開始助剤を併用すると、光開始剤単独の使用に比べ、開始反応が促進され、硬化反応を効率的に行うことができる。このような光開始助剤としては、通常用いられる光開始助剤を用いることができる。このような光開始助剤としては、たとえば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ｎ－ブチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチル

(メタ) アクリレートなどの脂肪族アミン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどが挙げられる。

#### (熱硬化剤)

本発明に係るシート用組成物には、熱硬化性成分の熱硬化を促進させるため熱硬化剤を混合してもよい。このような本発明に係る熱硬化剤は、公知の熱硬化剤を用いることができる。このような熱硬化剤としては、アミン類、ジシアンジアミド、二塩基酸ジヒドラジド、イミダゾール類、ヒドロシリル化合物、ビニルシリル化合物などが挙げられる。

#### 【0045】

具体的には、ポリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ポリエーテルジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、m-フェニレンジアミン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、ブロックイミダゾール、両末端ヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン、両末端ビニル基含有ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

#### 【0046】

このような熱硬化剤の使用量は、実際の硬化速度、可使時間とのバランスなどを考慮して適量使用することが好ましいが、具体的には、熱硬化剤は、熱硬化性成分100重量部に対して、1～50重量部の割合でバインダーに含まれることが好ましく、特に好ましくは1～30重量部の割合で含まれることが望ましい。

なお、前記光開始剤および熱硬化剤の添加方法は特に限定されるものではないが、保存安定性、成分混合時の触媒の偏在防止などの観点から、バインダーに予め混合しておくことが好ましい。

#### 【0047】

#### その他の添加剤

本発明においては、シート用組成物には、必要に応じて、通常のシリカ粉、コロイダルシリカ、エアロゲルシリカ、アルミナなどの無機充填材を含有させるこ

とができる。このような無機充填材を含有させることにより、未硬化時におけるチクソ性が確保され、粘度が高くなり、しかも磁性を有する繊維状フィラー(A)の組成物中での分散安定性が向上するとともに、硬化または半硬化後におけるシートの強度を向上させることができる。

この無機充填材の使用量は特に限定されるものではないが、あまり多量に使用すると、磁性を有する繊維状フィラーの磁場による配向を十分に達成できなくなることもある。

【0048】

#### シート用組成物の調製

本発明に係るシート用組成物の調製は、従来公知の方法をいずれも採用することができ、たとえば、バインダー、磁性を有する繊維状フィラー、あるいは必要に応じ、光開始剤、熱硬化剤あるいは無機充填剤などを混合し、混練する方法などが挙げられる。

【0049】

このような本発明のシート用組成物の粘度は、温度25℃において10,000～1,000,000 c p の範囲内であることが好ましく、また、このようなシート用組成物は、ペースト状であることが好ましい。

本発明に係るシート用組成物をシート状に成形するには、従来公知の方法が採用できるが、塗布法、ロール圧延法、流延法などを採用しうる。

#### <磁極板>

本発明に係る磁極板は、磁場を局在化するように表面に突起状の磁極面を有する磁極板である。このような磁極板は、たとえば、鉄、鉄-ニッケル合金、鉄-コバルト合金、ニッケル、コバルトなどの強性金属に構成されたものが好ましい。

【0050】

このような前記磁極板の突起の配置、配列パターンによって、磁性を有する繊維状フィラーを、シート中の所望の位置に集束させることが可能であり、たとえば、半導体素子の基板への実装ならびにその検査に用いる異方導電性複合シートの場合には、半導体素子の微細な電極位置に合わせて、表面に貴金属が付着された

繊維状のフィラーが偏在するように、磁極板に凸部を設けることが好ましい。また、異方導電性複合シートの場合には、発熱部の形状に応じて、繊維方向の熱伝導率が高い繊維状フィラーが偏在するように、磁極板に凸部を設けることがさらに好ましい。

#### 【0051】

このような突起の具体的な配列、配置パターンとしては、たとえば、互いに平行して配列された複数の帯状突起、あるいは所定の間隔をおいて配列された島状突起などが挙げられる。さらに、このような突起は、各種の配列パターンが組み合わせられていてもよい。

また、本発明に係る突起状の磁極面を有する磁極板は、その凹部に非磁性材料を充填し、磁極板表面を平面とすることができる。また、前記磁極板は、前記凹部に非磁性材料を充填した後、さらにその表面に所定の形状の突起を有する非磁性材料を固着または密着させることもできる。このように磁極板の表面の形状を種々選択することにより、所望に応じた複合シートの表面突起を得ることが可能である。たとえば、半導体素子の基板への実装ならびにその検査に用いる異方導電性複合シートを製造する場合には、電極部のバンプ形状や、レジストと電極部との段差等に応じて、複合シートがシート表面に突起を有するもの、あるいは有しないものなど、適宜選択することができる。また、熱伝導性複合シートにおいても、発熱体の表面形状に応じて、その表面形状を適宜選択することができる。なお、前記凹部に充填しうる非磁性材料としては、非磁性であって、熱、磁場等により安定な樹脂であればよく、たとえば、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

#### 【0052】

本発明に係る表面に突起状の磁極面を有する磁極板は、電磁石等の磁石部分と表面に突起状の磁極面を有する磁性体板とに分離できることが好ましい。この方法によれば、特殊な形状の磁石を用いる必要がなく、市販の平行磁場を有する電磁石に表面に突起状の磁極面を有する磁性体板を取り付けることにより、目的とするパターンを有する突起のある磁極板を容易に得ることができる。たとえば、前記磁性体板は、半導体素子の基板への実装ならびにその検査に用いる異方導電



性複合シートの製造に用いる場合には、その電極部のパターンに応じて突起が形成されていることが好ましいが、その突起部の加工方法は、電極部の配置や電極間ピッチに応じて適宜選択することができる。例えば、 $100\mu\text{m}$ 以下の微細なピッチの電極を有する半導体素子に対応する磁性体板の加工には、鉄板等の磁性を有する板材上に、レジストを用いたフォトリソプロセスによってパターンニングした後、Fe、Ni等の磁性体をメッキすることにより得ることができる。

#### ＜複合シートの製造方法＞

図1は、本発明に係る複合シートのシート面側から見た立体図(a)およびそのb-b線断面矢視図(b)である。図1(a)に示すように、本発明に係る複合シート1は、熱および/または光で硬化するバインダー2中に磁性を有する繊維状フィラー3が、シートの厚み方向に配向しつつ、所定の間隔を有して島状に集束部を形成している。また、図1(b)に示すように、該磁性を有する繊維状フィラー3は、シートの厚み方向に配向し、所定の位置に集束している。また、該複合シートの表面は平面である。

#### 【0053】

このような複合シートは、図3(a)に示すように、磁性を有する繊維状フィラー5と、硬化前のバインダー6とからなるシート用組成物7を、図3(b)に示すような所定の間隔で配置された島状突起12を有する磁性体板8と、電磁石10とからなり、該磁性体板の凹部に非磁性材料9を充填した一对の磁極板11の間に挟持させ、磁性体板8を介して、シート用組成物7に平行磁場を印加させつつ、シート用組成物を加熱等により硬化させることによって得ることができる。

#### 【0054】

また、たとえば、図3(c)に示すように、磁性体板8として、帯状突起13が互いに平行に配置された磁性体板を用いて、前記と同様にして複合シートを製造すれば、図2(b)に示すように、繊維状フィラー4が、シートの厚み方向に配向し、図2(a)に示すように、該磁性を有する繊維状フィラー4が、所定の間隔を有して平行に帯状に集束部が形成された複合シート1を製造することができる。

#### 【0055】

また、前記図3(a)に示す磁性体板8の凹部に、非磁性材料9を充填せずに、

上記の方法で複合シートを製造すれば、磁性体板の突起に対応した帯状突起または島状突起を有する複合シートを製造することができる。さらに、前記図 3 (a) に示す磁性体板 8 と非磁性材料 9 とからなる磁極板 1 1 の表面に、さらに、非磁性材料からなる、所望の形状の突起が固着または密着された磁極板を用いれば、所望の表面形状を有する複合シートを製造することができる。

## 【 0 0 5 6 】

このようにして製造される複合シートは、前記磁性を有する繊維状フィラー (A) が、表面に貴金属が付着された導電性フィラーの場合には、異方導電性複合シートとなり、また、前記磁性を有する繊維状フィラー (A) として繊維方向の熱伝導率の高い繊維状フィラーを用いれば (たとえば、 $100 \text{ (Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  以上)、熱伝導性複合シートとすることができる。

## 【 0 0 5 7 】

本発明に係るシート用組成物中の磁性を有する繊維状フィラーを、該シート状組成物の厚みの方向に配向させるために印加される磁場の強さは、好ましくは  $500 \sim 50000$  ガウス程度、さらに好ましくは  $2000 \sim 20000$  ガウス程度であり、磁場印加時間は好ましくは  $1 \sim 120$  分程度、さらに好ましくは  $5 \sim 30$  分程度である。磁場の印加は、室温下で行ってもよいし、必要に応じ加熱して行ってもよい。

## 【 0 0 5 8 】

本発明に係るシート用組成物を硬化または半硬化する方法は、用いるバインダーの種類および要求するシート性能によって異なり制限されないが、たとえば、前記エポキシ樹脂をバインダー成分として、好ましくは  $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは  $100 \sim 160^{\circ}\text{C}$  の範囲で加熱することによって、シート用組成物を硬化させることができる。このような加熱の方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、通常のヒーター等を用いてシート用組成物を硬化させればよい。加熱時間は、特に制限されず、 $5 \sim 120$  分間程度の範囲が好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

このような製造方法により得られる本発明に係る複合シートは、前記繊維状フィラー (A) が該複合シートの表面に露出あるいは露出可能に存在していてもよい。

。さらに、このような繊維状フィラー(A)は、複合シートをその厚み方向に圧縮したときに該複合シートの表面に露出してもよい。なお、本明細書において、繊維状フィラーが複合シートの表面に「露出する」とは、繊維状フィラーの末端がシートの表面に存在し、たとえば、該複合シート表面を他の部材表面と接合したときに、該相手部材と繊維状フィラーとが接触できるような状態にあることをいう。

#### 【0060】

複合シートの圧縮の方法は、シートの用途等により選択することができ、特に限定されないが、たとえば、シートの厚み方向に対して一定加重、もしくは、シートの厚みに対して一定歪みを外部から与えることによって行うことができる。また、本発明に係るシートを形成しうる組成物を、未硬化の液状の状態から硬化することで生じる硬化収縮を利用して、形成されるシートを圧縮することもできる。また、半硬化状態のシートを熱圧着することにより圧力をかけた状態で硬化することにより、シートを圧縮することもできる。

#### 【0061】

##### 【発明の効果】

本発明に係る製造方法によれば、磁性を有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、該シートの厚み方向に配向した磁性を有する繊維状フィラーが複数の集束部を形成しているので、たとえば、繊維状フィラーが高い導電性を有する場合には、異方導電性複合シートの導電部を所定の位置に形成させつつ、該導電部の高密度化を図ることが可能で、かつ導電部が低抵抗であって厚み方向の異方導電性が高く、耐熱性、耐久性、機械的強度および半導体素子との密着性に優れた異方導電性複合シートを得ることができる。また、同様な製造方法により熱伝導性複合シートを得ることができる。

#### 【0062】

##### 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例により本発明は限定されるものではない。

#### 【0063】

## 【実施例 1】

## 〔異方導電性複合シートの製造〕

## (1) 異方導電性複合シート用組成物の調製

平均膜厚  $0.8 \mu\text{m}$  となるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  となるように表面に銀を無電解メッキした平均直径  $10 \mu\text{m}$ 、平均長さ  $100 \mu\text{m}$  の炭素繊維を 2 液タイプの付加型熱硬化性液状シリコーンゴム（粘度  $10 \text{P}$ ）に対し、5 体積分率（％）加え、真空中で 30 分間混合し、異方導電性複合シート用組成物を得た。

## (2) 表面に突起のある磁性体板

厚み  $5\text{mm}$  の鉄板の上に、厚さ  $50 \mu\text{m}$  のレジストを用い、 $70 \mu\text{m}\phi$  の開口を  $120 \mu\text{m}$  ピッチで直線上に配置してパターニングした。開口部に磁極として  $\text{Ni}$  をメッキした後、表面を整面して異方導電性複合シート成型のための磁性体板を作製した。なお、磁性体板は上下を位置合わせして用いるため、作製パターンを基準にして、位置決め用のピン穴を 4 隅に加工した。

## (3) 異方導電性複合シートの製造

上記組成物を、厚さ  $0.1 \text{mm}$  のスペーサを介して平行に設置された 2 枚の PET フィルム（それぞれ  $50 \mu\text{m}$  厚）の間に充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を位置決めした上下の磁性体で挟み、厚さ方向に磁力線が通るように電磁石で、室温にて約  $4000$  ガウスの磁場強度で 20 分間処理したのち、印加を続けながら、 $100^\circ\text{C}$  に加熱し、硬化状態の厚さ  $0.1 \text{mm}$  の異方導電性複合シートを得た。この異方導電性複合シートの厚み方向の異方導電性能等を以下の方法によって評価した。

## 【0064】

## ＜異方導電性試験＞

## (1) 厚み方向の導電性評価

$70 \mu\text{m}\phi$  の電極が  $120 \mu\text{m}$  ピッチで  $1000$  個、直線的に配列された試験用基板の上に、上記異方導電性複合シートを重ね、さらにその上から表面を金メッキした  $\text{Ni}$  板を重ねた後、重りで軽く加重を加え、電極間の抵抗を測定することにより、異方導電性複合シートの厚み方向の導電性を評価した。

## (2) 厚み方向と垂直な方向の絶縁性評価

表面を金メッキしたNi板の代わりに、樹脂性の絶縁板を重ねた以外は上記と同様な構成で、隣り合う電極間の抵抗を測定することにより、異方導電性複合シートの厚み方向と垂直な方向の絶縁性を評価した。

【0065】

また、下記方法により、熱伝導率を評価した。

### ＜熱伝導性試験＞

図4は熱交流法によって、熱伝導性複合シートの熱拡散率を評価する方法を示したもので、熱交流法によって温度変化の位相差( $\Delta\theta$ )を測定し下記数式2に示される関係に基づき熱拡散率( $\alpha$ )を算出し、さらに、下記数式1に基づき、常法により別途求めた熱容量、密度の値から熱伝導性複合シートの厚み方向の熱伝導率( $\lambda$ )を得ることができる。

【0066】

図4に示すように、熱交流法によって温度変化の位相差( $\Delta\theta$ )を測定するシステムは、ファンクションジェネレーター17、ロックインアンプ18、パソコン19、サンプル14、電極15、16からなる。サンプル14の両面を電極15および16（ガラス板上にスパッタにより設けた金属薄膜）で挟み込み、一方の電極15に交流電圧を印加することにより、サンプル14の片面を加熱し、他方の電極16の抵抗変化から温度変化を検知し、図5にも示すように、応答の遅れから温度変化( $\Delta T$ )の位相差( $\Delta\theta$ )を測定した。数式2に基づいて熱拡散率( $\alpha$ )を求めるとともに、数式1に基づいて伝導率( $\lambda$ )を求めた。なお、通常条件においては、サンプルをできるだけ圧縮しない条件で測定を行った。

【0067】

【数 1】

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho$$

$\lambda$  : 熱伝導率  
 $\alpha$  : 熱拡散率  
 $C_p$  : 熱容量(比熱)  
 $\rho$  : 密度

【0 0 6 8】

【数 2】

$$\Delta \theta = \sqrt{(\pi f / \alpha)} \times d + \pi / 4$$

$\Delta \theta$  : 温度変化の位相差  
 $f$  : 加熱周波数  
 $d$  : サンプル厚  
 $\alpha$  : 熱拡散率

【0 0 6 9】

【実施例 2】

## (1) 異方導電性複合シート用組成物の調製

平均膜厚 0.8  $\mu\text{m}$  となるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  となるように表面に金を無電解メッキした平均直径 10  $\mu\text{m}$ 、平均長さ 200  $\mu\text{m}$  の炭素繊維を、ビスフェノール A タイプエポキシ樹脂 (EP 828、油化シェルエポキシ (株) 製) に対し、イミダゾール系硬化剤 (2P 4MHZ-PW、四国化成 (株) 製) を 10 重量% 添加したバインダに対して、10 体積分率 (%) 加え、真空中で 30 分間混合し、異方導電性複合シート用組成物を得た。

## (2) 表面に突起のある磁性体板

厚み 5mm の鉄板に、機械加工により 100  $\mu\text{m}$  深さ、70  $\mu\text{m}$  幅の溝を 120  $\mu\text{m}$  ピッチで直線上に配置した。溝を液状エポキシ樹脂で埋めた後、加熱硬化させ、その後、表面を整面して異方導電性複合シート成型のための磁性体板を作製した。

なお、磁性体板は上下を位置合わせして用いるため、作製パターンを基準にして、位置決め用のピン穴を4隅に加工した。

### (3) 異方導電性複合シートの製造

この組成物を、厚さ0.2mmのスペーサを介して平行に設置された2枚のPETフィルム（それぞれ50 $\mu$ m厚）の間に充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を位置決めした上下の磁性体で挟み、厚さ方向に磁力線が通るように電磁石により、室温にて約4000ガウスの磁場強度で20分間処理したのち、印加を続けながら、100℃に加熱し、硬化状態の厚さ0.2mmの異方導電性複合シートを得た。

### 【0070】

得られた異方導電性複合シートの異方導電性の評価は、試験基板として、70 $\times$ 300 $\mu$ mの長方形の電極を120 $\mu$ mピッチで直線上に1000個配置した試験用基板を用いた以外は実施例1と同様にして行った。

また、実施例1と同様にして熱伝導性の評価を行った。

### 【0071】

#### 【実施例3】

#### 〔異方導電性複合シートの製造〕

##### (1) 異方導電性複合シート用組成物の調製

平均膜厚0.8 $\mu$ mとなるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚0.4 $\mu$ mとなるように表面に銀を無電解メッキした平均直径10 $\mu$ m、平均長さ200 $\mu$ mの炭素繊維を2液タイプの付加型熱硬化性液状シリコンゴム（粘度10P）に対し、5体積分率（%）加え、真空中で30分間混合し、異方導電性複合シート用組成物を得た。

##### (2) 表面に突起のある磁性体板

厚み5mmの鉄板の上に、厚さ50 $\mu$ mのレジストを用い、70 $\mu$ m $\phi$ の開口を120 $\mu$ mピッチで直線上に配置してパターンニングした。開口部に磁極としてNiをメッキした後、表面を整面して平滑な磁性体板を得た。さらに、その上に厚さ50 $\mu$ mのレジストを塗布し、上記100 $\mu$ mのNi磁極上に位置を合わせて、再度70 $\mu$ m $\phi$ の開口を120 $\mu$ mピッチで直線上に配置してパターンニングし、磁性体板

とした。なお、磁性体板は上下を位置合わせして用いるため、作製パターンを基準にして、位置決め用のピン穴を4隅に加工した。

### (3) 異方導電性複合シートの製造

上記組成物を、厚さ0.2mmのスペーサを介して平行に設置された2枚のPETフィルム（それぞれ50 $\mu$ m厚）の間に充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を位置決めした上下の磁性体で挟み、厚さ方向に磁力線が通るように電磁石で、室温にて約4000ガウスの磁場強度で20分間処理したのち、印加を続けながら、100℃に加熱し、硬化状態の厚さ0.1mmの異方導電性複合シートを得た。この異方導電性複合シートの厚み方向の異方導電性能等を以下の方法によって評価した。

#### 【0072】

得られた異方導電性複合シートの異方導電性の評価は、試験用基板として70 $\mu$ m $\phi$ の電極が120 $\mu$ mピッチで1000個、直線的に配列され、かつ電極の周囲が50 $\mu$ m厚のレジストでカバーされている試験用基板を用いた以外は実施例1と同様にして行った。

また、実施例1と同様にして熱伝導性の評価を行った。

#### 【0073】

##### 【比較例1】

前記実施例1において、表面に突起のある磁性体板を用いず、シート状組成物を直接電磁石で挟んで、磁場を印加して、硬化シートを得た以外は実施例1と同様にして、シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例1と同様の方法で行った。

#### 【0074】

##### 【比較例2】

前記実施例1において、表面に銀を付着させなかったこと以外は実施例1と同様にして、異方導電性複合シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例1と同様の方法で行った。

#### 【0075】

##### 【比較例3】



前記実施例 2 において、磁場を印加しないで硬化シートを得た以外は実施例 1 と同様にして、シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例 1 と同様の方法で行った。

(評価)

実施例 1、2、比較例 1～3 のシートの厚み方向ならびに厚み方向と垂直な方向の導電性を表 1 に示す。なお、厚み方向の抵抗については、1  $\Omega$  以下の場合○、1～10  $\Omega$  の場合を△、10 オーム以上の場合を×とした。厚みと垂直な方向の抵抗については 1 M $\Omega$  以上の場合を○、1 M $\Omega$  以下の場合を×とした。

【0076】

実施例 1、2、比較例 1～3 のシートの熱伝導率を、比較例 3 で得られたシートの熱伝導率に対して、5 倍未満の熱伝導率のものを×、5 倍以上 20 倍未満のものを△、20 倍以上のものを○として評価した。結果を表 1 に示した。

【0077】

【表 1】

表 1

	異方導電性		熱伝導性
	厚み方向の抵抗	厚み方向と垂直な方向の抵抗	
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	○
比較例 1	△	△	○
比較例 2	△	○	○
比較例 3	×	×	—

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 (a) は、磁性を有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、該繊維状フィラーが島状に集束部を形成している複合シートを、シート面側から見た立体的模式図である。

図 1 (b) は、磁性を有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、該繊維

維状フィラーが島状に局在分布している複合シートの、b-b線断面矢視図の模式図である。

【図 2】

図 2 (a)は、磁性を有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、該繊維状フィラーが帯状に集束部を形成している複合シートを、シート面側から見た立体的模式図である。

図 2 (b)は、磁性を有する繊維状フィラーがシートの厚み方向に配向し、該繊維状フィラーが帯状に局在分布している複合シートの、b-b線断面矢視図の模式図である。

【図 3】

図 3 (a)は、複合シートの製造装置の断面の模式図である。

図 3 (b)は、製造装置に用いる磁性体板の模式図である。

図 3 (c)は、製造装置に用いる磁性体板の模式図である。

【図 4】

図 4 は、熱交流法による熱伝導率の測定方法を示した図である。

【図 5】

図 5 は、熱交流法による熱伝導率の測定方法のうち、温度変化の位相差を示した図である。

【符号の説明】

- 1 複合シート
- 2 バインダー
- 3 シートの厚み方向に配向し、シート面方向に島状に集束した、磁性を有する繊維状フィラー
- 4 シートの厚み方向に配向し、シート面方向に帯状に集束した、磁性を有する繊維状フィラー
- 5 磁性を有する繊維状フィラー
- 6 硬化前のバインダー
- 7 シート用組成物
- 8 磁性体板

9 非磁性材料

1 0 電磁石

1 1 磁極板

1 2 島状突起

1 3 帯状突起

1 4 サンプル

1 5 電極

1 6 電極

1 7 ファンクションジェネレーター

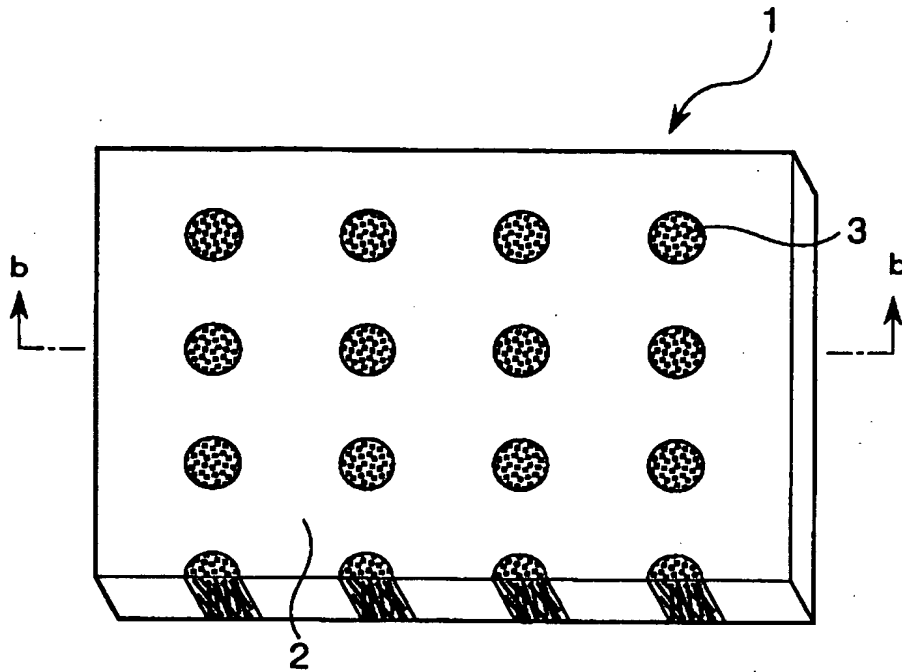
1 8 ロックインアンプ

1 9 パソコン

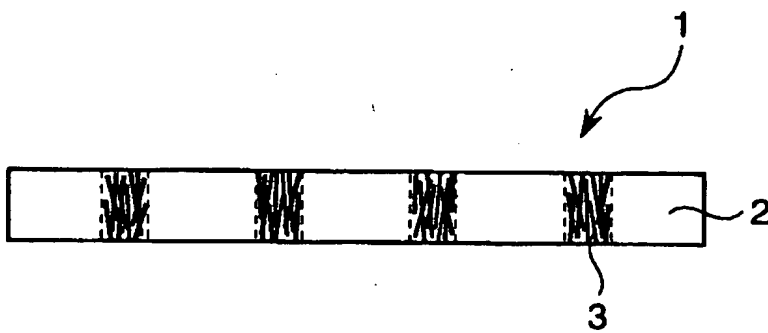
【書類名】 図面

【図 1】

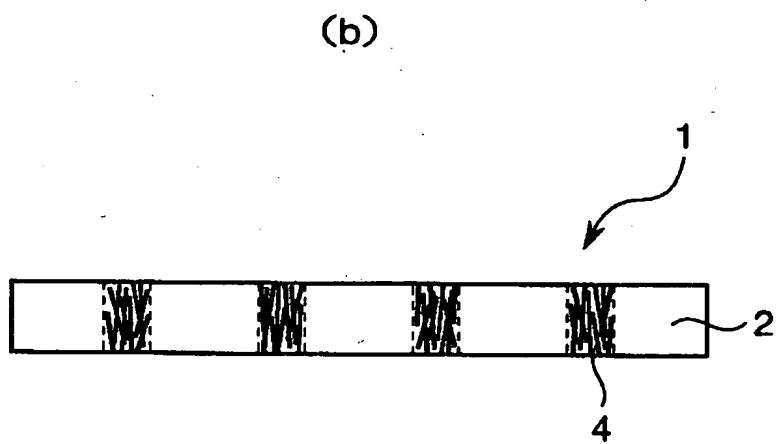
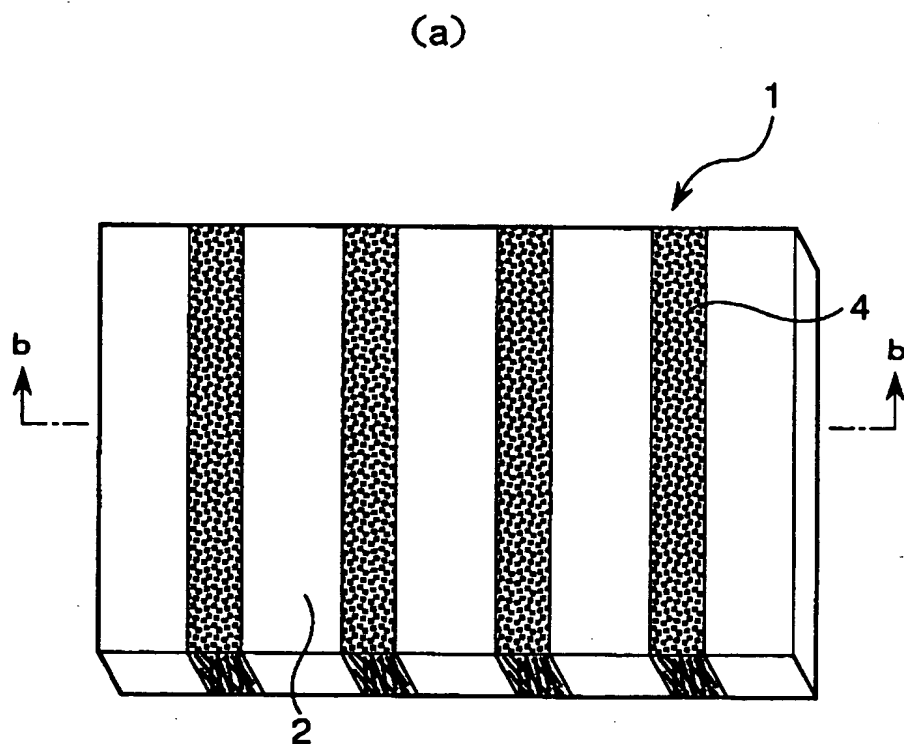
(a)



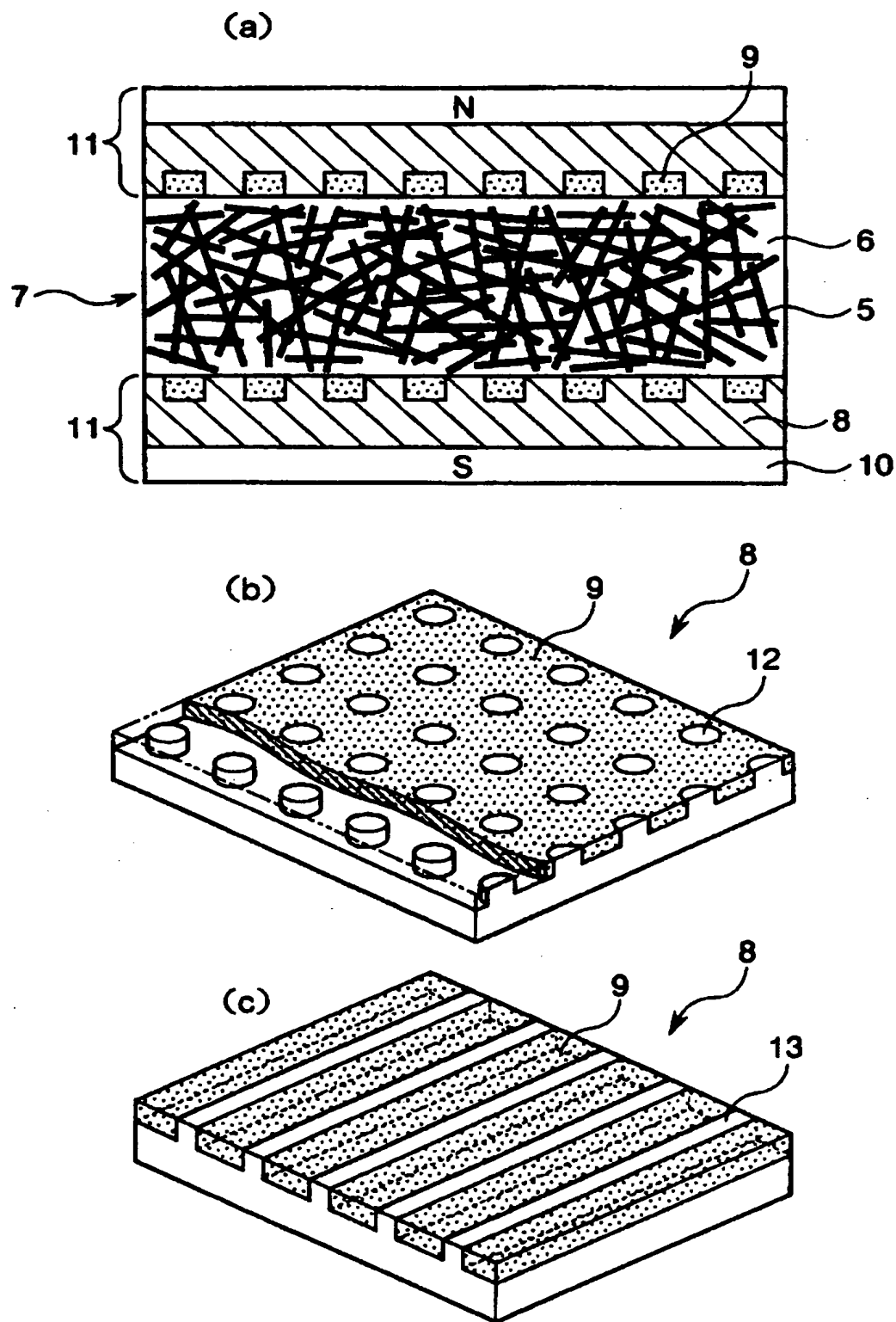
(b)



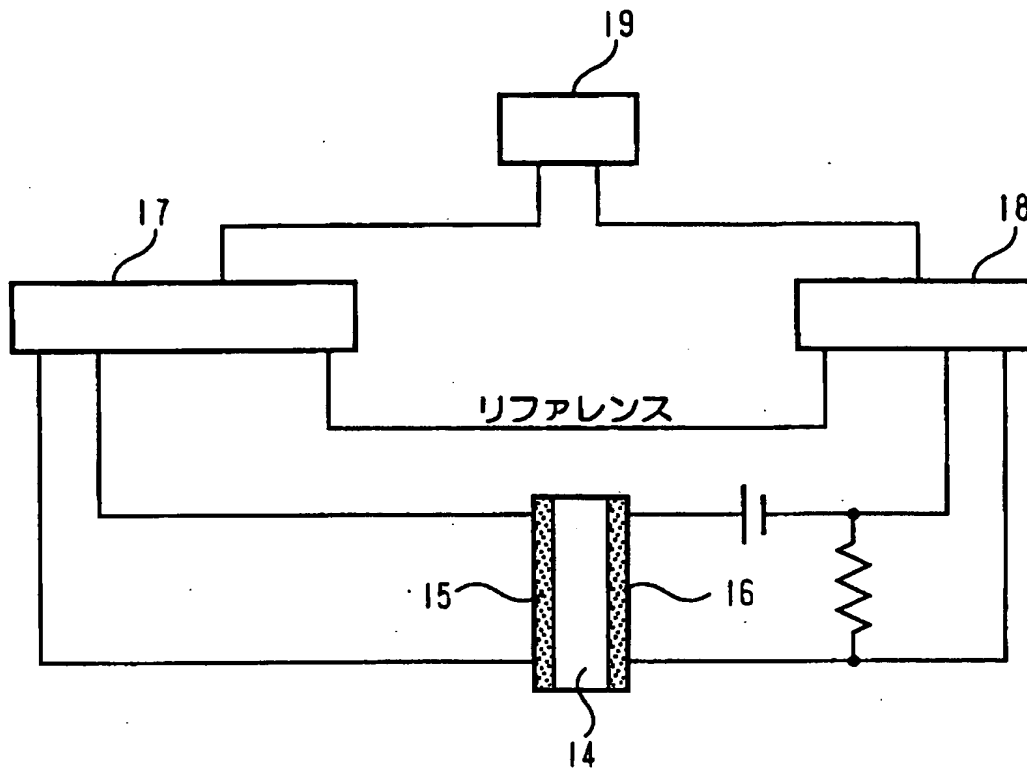
【図 2】



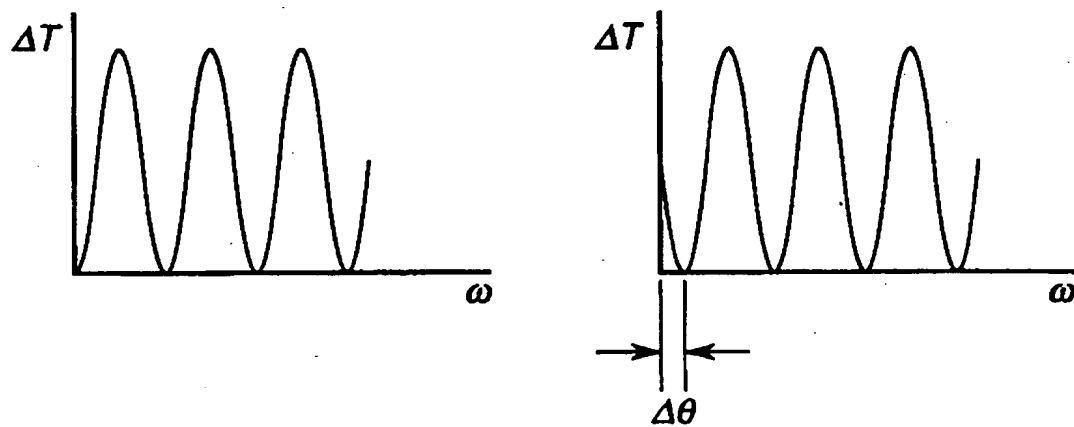
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明に係る複合シートの製造方法は、磁性を有する繊維状フィラー（A）と熱および／または光で硬化するバインダー（B）とからなるシート状組成物を、表面に突起状の磁極面を有する一対の磁極板間に挟持させ、該シート状組成物のシートの厚み方向と平行な磁場を印加させて、前記磁性を有する繊維状フィラー（A）をシートの厚み方向に配向させながら、該磁性を有する繊維状フィラー（A）を磁極板の突起状面付近に集束化させるとともに、前記バインダー（B）を熱および／または光で硬化させることを特徴としている。

【効果】 本発明に係る製造方法によれば、異方導電性複合シートの導電部を所定の位置に形成させつつ、該導電部の高密度化を図ることが可能で、かつ導電部が低抵抗であって厚み方向の異方導電性が高く、耐熱性、耐久性、機械的強度および半導体素子との密着性に優れた異方導電性複合シートを得ることができる。また、同様な製造方法により熱伝導性複合シートを得ることができる。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社